

Əlyazması hüququnda

GÜLÜ QƏNİMƏT QIZI ABBASOVA

**MANQANIN(II) HETEROTSİKLİK DİAMİNLƏR VƏ
SALİSİL TURŞUSUNUN AZOTÖRƏMƏLƏRİ İLƏ
MÜXTƏLİFLİQANDLI KOMPLEKSLƏRİ
FOTOMETRİK ANALİZDƏ**

İxtisas 2301.01 – Analitik kimya

Kimya elmləri üzrə fəlsəfə doktoru alimlik dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

Bakı – 2014

İş AMEA-nın Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunda
(Kimya Problemləri İnstitutu) yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

- kimya elmləri doktoru, professor N.X.Rüstəmov

Rəsmi opponentlər:

- kimya elmləri doktoru, professor F.M.Çıraqov
- kimya elmləri doktoru, professor M.K.Münşiyeva

Aparıcı təşkilat: Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti
“Analitik və fiziki kimya” kafedrası

Dissertasiyanın müdafiəsi «_25_» _09_ 2014-cü il saat
«_____» da Bakı Dövlət Universitetinin nəzdindəki D 02.011 Dissertasiya
Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: Az1148, Bakı, Z. Xəlilov küçəsi, 23, əsas bina

Dissertasiya ilə Bakı Dövlət Universitetinin kitabxanasında tanış
olmaq olar.

Avtoreferat «_____» _____ 2014-cü ildə göndərilmişdir.

**D 02.011 Dissertasiya Şurasının
elmi katibi, k.e.d., professor**

M.Ə.Allahverdiyev

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Mərkəzi sinir sistemində əsas neyrokimyəvi proseslərdə, sümük və birləşdirici toxumaların əmələ gəlməsində, yağ və karbohidrat, C, E və B qrupu vitaminlərinin mübadiləsində iştirak edən manqan həyat üçün vacib elementdir. O, həmçinin bir sıra fermentlərin (superoksiddismutaza, piruvatkinaza) aktiv mərkəzlərində olub hüceyrədə gedən oksidləşmə-reduksiya proseslərində iştirak edir. Zn və Cu ilə birlikdə olduqda antioksidant kimi təsir göstərir.

İnsan orqanizmində manqanın miqdarı 12 mq-a qədər olub ($1,6 \cdot 10^{-5} \%$), əsasən, boruşekilli sümüklər və qaraciyərdə miqdarı nisbətən çoxdur (100 q quru sümük maddəsində 0,3 mq, qaraciyərdə 0,205-0,170 mq).

Orqanizmin manqana gündəlik tələbatı (uşaqlarda 1 kq bədən kütləsinə 0,2- 0,3 mq, böyüklərdə - 0,1 mq) müxtəlif qida məhsulları ilə təmin edilir. Xüsusilə meyvə və tərəvəzlərdə manqanın miqdarı 120-200 mq/kq-a çata bilər (limonda 0,5; göbələk, kartof, pomidor, kələmdə 2-10; düyü, moruq, jelatində 30; kakaoda 35; istiotda 65; süddə 0,04; balda 0,5-2; quşüzümündə 40-200mq/kq).

Manqanın miqdarı çatışmadıqda orqanizmdə biotin, vitamin B və C-nin mübadiləsini tənzimləyən fermentlərin aktivliyi, immun müdafiə və qanyaratma prosesləri pozulur. Həmçinin, sümüklərin normal quruluşu pozulur və boy artımı zəifləyir.

Manqan bitki, heyvan və insan orqanizmi üçün lazımi mikroelement olmaqla yanaşı, onun artıq miqdarı zərərli olub sinir hüceyrələrinin və sinir yollarının zədələnməsinə, depressiyaya, baş gicəllənməsinə yuxulu hala səbəb olur, həmçinin mərkəzi sinir sisteminin pozulmasına və Parkinson xəstəliyinin yaranmasına səbəb ola bilər. Belə ki, manqan təhlükəlilik dərəcəsinə görə II sinif təhlükəli maddələrə aid edilir.

Manqan kumulyativ xassəyə malik olduğundan onun orqanizmə göstərdiyi təsir uzun müddət davam edir. Beynəlxalq tələblərə uyğun olaraq ətraf mühit obyektlərində, tibbi preparatlarda, qida məhsullarında digər toksiki elementlərlə (As, Hg, Pb, Cd, Cu, Sn, Fe, Zn) yanaşı manqanın da miqdarına analitik nəzarət aparılır və bu məqsədlə dövlət standartları yaradılmışdır.

Ətraf mühit obyektlərində, qida məhsullarında, tibbi preparatlarda, məişət əşyalarında manqanın miqdarına analitik nəzarətin aparılması onun analitik kimyasının qarşısında duran əsas vəzifələrdən biri olmalıdır.

Nümunədəki makro-, mikrokomponentlərin təsirindən və manqanın miqdarı az olduğundan müasir fiziki-kimyəvi analiz metodları, bir çox hallarda, bu məsələni birbaşa həll etməyə imkan vermir. Bir çox hallarda istifadə olunan metodların ekspresliyi, həssaslığı, dəqiqliyi müasir tələbləri ödəmir. Bu səbəbdən də ətraf mühit obyektlərində, qida məhsullarında, tibbi preparatlarda toksiki elementlərin, o cümlədən də manqanın, təyin edilməsinin yeni metodlarının işlənməsinə böyük ehtiyac olduğu görünür. Bu məqsədlə manqanın təyini üçün onun müxtəlifliqandlı komplekslərinə əsaslanan yeni fotometrik üsullarının işlənməsi aktualdır. Belə ki, son illər yüksək həssaslıq, dəqiqlik və seçiciliyə malik fotometrik üsullar elementlərin müxtəlifliqandlı kompleksləri əsasında işlənir. Bu komplekslərdə elementlərin fərdiliyi özünü daha qabarıq göstərə bildiyindən təyinatın həssaslıq və seçiciliyini artırmaq mümkün olur.

Müxtəlifliqandlı komplekslərin tədqiqi və bu birləşmələr əsasında fotometrik təyini metodikalarının işlənməsi manqanın analitik kimyasının bir çox suallarına, o cümlədən də ənənəvi olmayan suallarına cavab verməyə imkan verir.

Dissertasiya işində salisil turşusunun azotörəmələri və heterotsiklik diaminlərlə müxtəlifliqandlı komplekslərinin tədqiqi əsasında manqanın(II) təyininin həssas, yüksək dəqiqlik və seçiciliyə malik yeni ekstraksiyalı-fotometrik metodikalarının işlənməsinin və bu metodikalarla ətraf mühit obyektlərində onun təyininin nəticələri verilmişdir.

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli EA-nın Dövlət qeydiyyat № 0111 Az 2121 olan “Yerli mineral sərvətlər əsasında yeni perspektiv qeyri-üzvi maddələrin alınması və onların emalı texnologiyasının yaradılmasının elmi əsaslarının işlənməsi” mövzusunə uyğun aparılmışdır.

İşin məqsədi. Salisil turşusunun azotörəmələri və heterotsiklik diaminlərlə müxtəlifliqandlı komplekslərinin tədqiqi əsasında manqanın(II) həssas, yüksək dəqiqlik və seçiciliyə malik ekstraksiyalı-fotometrik təyini metodikalarının işlənməsi və bu metodikaları ətraf mühit obyektlərində, standart nümunələrdə, qida məhsullarında və bitkilərdə onun az miqdarının təyininə tətbiq etməklə manqanın(II) analitik praktikasına onun yeni metodikalarının gətirilməsidir.

Məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir:

- heterotsiklik diaminlərdən (HD): 2,2'-dipiridil (Dip), 1,10-fenantrolin (Fen), 4,7-difenil-1,10-fenantrolin – batofenantrolin (BFen); salisil turşusunun azotörəmələrindən (AST): 4-nitrobenzol-1-azo-1'-(3'-karboksi-4'-hidroksibenzol) – alizarin sarısı R (AIR); 3- nitrobenzol-1-azo-

1'-(3'-karboksi-4'-hidroksibenzol) – alizarin sarısı JJ (AlJJ); 2,4-dinitrobenzol-1-azo-1'-(3'-karboksi-4'-hidroksibenzol) – dinitrobenzolazosalisil turşusu (DNBAST); 2- nitrobenzol-1-azo-1'-(3'-karboksi-4'-hidroksibenzol) – ortonitrobenzolazosalisil turşusu (oNBAST) ilə manqanın(II) müxtəlifliqandlı komplekslərinin (MLK) tədqiq edilməsi;

- MLK-lərin tərkibi, əmələgəlmə şəraiti və kimyası; komplekslərdə AST və HD-in yeri, xromogen üzvi reagentlərin molekullarında müxtəlif vəziyyətlərdəki nitroqrupların reagentlərin analitik effektivinə təsirinin müəyyən edilməsi;

- MLK-lərin tərkibləri və xassələrinin (optiki, fiziki-kimyəvi, analitik) öyrənilməsi;

- işlənmiş metodikaların müqayisəsi, yüksək seçicilik, həssaslıq və dəqiqliyə malik metodikaların seçilməsi:

- heterotsiklik diaminlər və salisil turşusunun azotörəmələri ilə manqanın(II) təyininin ekstraksiyalı-fotometrik metodikalarının işlənməsi, onların qiymətləndirilməsi və analitik praktikaya yeni, həssas, dəqiq və seçici metodikaların gətirilməsi.

Elmi yenilik. Manqanın(II) HD və AST ilə MLK misalında onun ekstraksiyalı-fotometrik təyində heterotsiklik diaminlərdən və məlum turşu-əsasi indikatorlar olan salisil turşusunun azotörəmələrindən istifadə edilməsi təklif olunur. Koordinasion birləşmələr kimyasına manqanın(II) HD-lər və AST ilə MLK-ləri gətirilmişdir. Göstərilmişdir ki, AST rəngindən az fərqləndiyindən fotometrik analizdə istifadə oluna bilməyən manqanın(II) bu xromogen reagentlərlə eyniliqandlı komplekslərindən fərqli olaraq MLK-lərinin rəngi AST rəngindən kəskin fərqlənir ki, bu da həmin birləşmələrdən fotometrik analizdə istifadə etməyə imkan yaradır. MLK-lər əmələ gələrkən manqanın(II) eyni vaxtda HD-lə və AST ilə koordinasiyası nəticəsində yüksüz, koordinasion doymuş kompleksin alınması onların yaxşı ekstraksiya olunmasına səbəb olur ki, bu da yüksək effektivliyə malik ekstraksiyalı-fotometrik metodikalarının işlənməsinə imkan yaradır.

İşin təcrübə əhəmiyyəti. Manqanın(II) təyininin yeni ekstraksiyalı-fotometrik üsulları təklif edilmişdir. Manqanın(II) AST və HD-lə ekstraksiyalı-fotometrik təyini metodikaları dəqiqliyə, kifayət qədər həssaslığa və pərdələyici reagentlərdən istifadə etdikdə kifayət qədər seçiciliyə malikdir.

Salisil turşusunun azotөрәмәləri və heterotsiklik diaminlərlə ətraf mühit obyektlərində, standart ərinti nümunələrində, qida məhsullarında, cəfəri yarpağında və badımcanda manqanın(II) miqdarı təyin edilmişdir.

Müdafiəyə çıxarılır:

- manqanın(II) heterotsiklik diaminlər və salisil turşusunun azotөрәмәləri ilə müxtəlifliqandlı komplekslərinin tədqiqi və onlar əsasında yeni ekstraksiyalı-fotometrik metodların işlənməsi;

- manqanın(II) eyni zamanda heterotsiklik diaminlər və salisil turşusunun azotөрәмәləri ilə koordinasiyası və daxili sferalı MLK-lərinin alınmasının əsaslandırılması;

- MLK-lərin xassələrinin (optiki, fiziki-kimyəvi, analitik) müəyyənləşdirilməsi və miqdarən xarakterizə olunması;

- tədqiq olunmuş MLK-lər əsasında manqanın(II) mikromiqdarının təyini üçün yeni həssas və seçici ekstraksiyalı-fotometrik üsullarının işlənməsi və real nümunələrdə manqanın(II) təyin edilməsi.

İşin aprobasiyası. Dissertasiya işinin materialları BDU-nin 90 və Kimya fakültəsinin 75 illik yubileyinə həsr olunmuş IV Respublika elmi konfransı (Bakı, 2009); Azərbaycan Milli EA Aspirantlarının Elmi konfransı (Bakı 2010); Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 88-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların V Respublika elmi konfransı (Bakı, 2011); “Koordinasion birləşmələr kimyası” V Respublika elmi konfransı (Bakı, 2012); Международной научно-практической конференция «Актуальные проблемы биологической и химической экологии» (Москва, 2012); “ Ekologiya: təbiət və cəmiyyət problemləri” akad. Həsən Əliyevin 105 illik yubileyinə həsr olunmuş II Beynəlxalq konfrans (Bakı, 2012); Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransı (Bakı, 2013); Akademik M.F. Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfrans (Bakı, 2013), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов - 2014» (Москва, 2014), “Elmin müasir nailiyyətləri” mövzusunda keçirilmiş beynəlxalq elmi konfrans, (Bakı, 2014), Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 91-ci ildönümünə həsr olunmuş “Kimyanın aktual problemləri” VIII Respublika elmi konfransı, (Bakı, 2014) konfranslarında məruzə və müzakirə edilmişdir.

Nəşr edilmə. Dissertasiya işində alınmış nəticələrdən 8 elmi məqalə və 11 məruzənin tezisi nəşr edilmişdir.

Dissertasiyanın həcmi. Dissertasiya girişdən, ədəbiyyat icmalından, 3 fəsildən ibarət təcrübi hissədən, yekun müzakirədən, nəticələrdən, 138 istinad edilmiş ədəbiyyat siyahısından ibarət olub, 151 səhifədə yazılmış 22 cədvəl və 36 şəkə malikdir.

İŞİN QISA MƏZMUNU

Dissertasiyanın giriş hissəsində tədqiqatçı tərəfindən müdafiə olunan mövzunun aktuallığı və işin məqsədi verilmiş, elmi yeniliyi göstərilmişdir.

Ədəbiyyat icmalında manqanın təyininin məlum fotometrik, ekstraksiyalı-fotometrik və digər metodları, həmçinin son zamanlar bu istiqamətdə yerinə yetirilmiş tədqiqat işləri verilmişdir.

Manqanın seçici, həssas və ekspress təyini metodlarının işlənməsi üçün onun analitik praktikasına yeni sistem və üzvi reagentlərin gətirilməsinin aktuallığı göstərilmişdir. Həmçinin manqanın(II) heterotsiklik diaminlər və salisil turşusunun azotörəmələri ilə müxtəlifliqandlı komplekslərinin fotometrik analizdə tətbiqinin perspektivləri göstərilmişdir. Mürəkkəb tərkibli təbii, sənaye nümunələrində, qida məhsulları və bitkilərdə manqanın(II) təyininin çətinlikləri, fotometrik təyini üsullarının həssaslıq və seçiciliyinin artırılması yolları göstərilmişdir.

Məhlullar və reagentlər. $1,52 \cdot 10^{-2}$ M qatılıqlı standart Mn (II) ionu məhlulu “a.ü.t.” təsnifatlı $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ duzundan hazırlanmış və manqanın miqdarı qravimetrik üsulla dəqiqləşdirilmişdir. Mn (II)-ın $4,5 \cdot 10^{-4}$ M işçi məhlulu ilkin məhlulu distillə suyu ilə durulaşdırmaqla alınmışdır.

Macarıstan firması “Reanal”-da istehsal edilmiş 2,2'-dipiridilin $6,4 \cdot 10^{-3}$ M etanolda məhlulu hazırlanmışdır.

Çexoslovakiyanın “Chemapol” firmasının istehsalı olan preparatın hesablanmış miqdarını 50 %-li (həcmcə) etanolda həll etməklə $1 \cdot 10^{-2}$ M 1,10-fenantrolin məhlulu hazırlanmışdır.

“Soyuzreaktiv”-in sifarişi ilə Lvov universitetində sintez edilmiş 4,7-difenilfenantrolinin $6,0 \cdot 10^{-3}$ M etanolda məhlulundan istifadə edilmişdir.

Salisil turşusunun azotörəmələrinin $5 \cdot 10^{-3}$ M məhlulları pH-ı əvvəlcədən 12-yə çatdırılmış suda hazırlanmışdır. Salisil turşusunun azotörəmələrindən 4-nitrobenzol-1-azo-1'-(3'-karboksi-4'-hidroksibenzol) – AlR, 3-nitrobenzol-1-azo-1'-(3'-karboksi-4'-hidroksibenzol) – AlJJ, 2-nitrobenzol-1-azo-1'-(3'-karboksi-4'-hidroksibenzol) – oNBAST-ın istehsalı və satışı mövcud olan “k. t.” təsnifatlı preparatlarından istifadə edilmişdir.

2,4-dinitrobenzol-1-azo-1'-(3'-karboksi-4-hidroksibenzol) – DNBAST -un Azərbaycan Milli EA-nın akademik M.F.Nağıyev adına Kimya problemləri institutunun “Analitik kimya” laboratoriyasında sintez edilmiş və suda məhlulundan kristallaşdırmaqla təmizlənmiş preparatdan istifadə edilmişdir. DNBAST-da əsas maddənin miqdarının 98,3% olduğu titanometrik titrləmə ilə tapılmışdır.

Lazımi pH-ı yaratmaq üçün 0,1 M CH_3COOH və NaOH , yaxud universal və ya borat bufer məhlullarından istifadə edilmişdir.

Cihazlar. Tədqiq edilən məhlulların pH-ına ЭВ-74 ionomeri ilə nəzarət edilmişdir. Rəngli məhlul və ekstraktların spektrofotometrik tədqiqi SF-46 spektrofotometrində aparılmışdır. Analitik metodlar işlənərkən rəngli məhlul və ekstraktların optiki sıxlığı KFK-2 fotoelektrokolorimetrində $l=0,5-1,0$ sm qalınlıqlı küvetdə ölçülmüşdür. İQ-spektrlər Specord M-80 spektrofotometrində çəkilmişdir. Termoqravimetrik tədqiqatlar Паулик, Паулик-Эрдей sistemli derivatoqrafda aparılmışdır. Rentgen difraktogramlar difraktometr DRON-2-də və 5.8. Advance XRD difraktometrində çəkilmişdir.

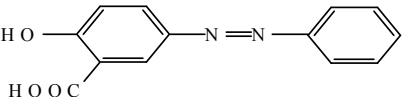
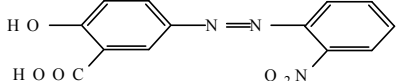
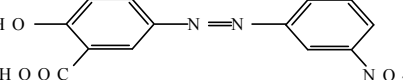
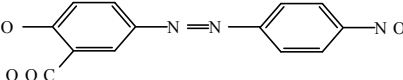
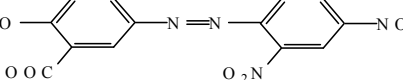
Təcrübələrin aparılma metodikası. Manqanın (II) salisil turşusunun azotөрәмәləri və heterotsiklik diaminlərlə müxtəlifliqandlı komplekslərinin tədqiq edilməsi üçün təcrübələr şifli tıxaclı dərəcələnmiş sınaq şüşəsində və ya ayırıcı qıfda aparılmışdır. Manqan(II) məhlulu üzərinə HD və AST məhlulları əlavə edilmişdir. Bufer məhlul əlavə edilərək ümumi həcm 10 ml-ə çatdırılmışdır. Qarışıq üzərinə 5 ml su ilə qarışmayan üzvi həlledici əlavə edilməklə bir dəqiqə çalxalanmışdır. Fazalar təbəqələşdikdə üzvi faza su fazasından ayrılmış və onun optiki sıxlığı suya nəzərən ölçülmüşdür. Analoji olaraq manqansız təcrübələr aparılmış və reagent ekstraktının optiki sıxlığı da həmçinin suya nəzərən ölçülmüşdür.

AST-ların xassələri və məhlulda vəziyyəti. İşdə istifadə edilmiş xromogen üzvi reagentlərin quruluş formulu və adları cədvəl 1-də verilmişdir.

Manqanın AST төрәмәlərindən 4-nitrobenzol-1-azo-1'-(3'-karboksi-4'-hidroksibenzol) – alizarin sarısı R, 3-nitrobenzol-1-azo-1'-(3'-karboksi-4'-hidroksibenzol) – alizarin sarısı JJ, 2-nitrobenzol-1-azo-1'-(3'-karboksi-4'-hidroksibenzol) – oNBAST, 2,4-dinitrobenzol-1-azo-1'-(3'-karboksi-4'-hidroksibenzol) – DNBAST və HD-lə MLK tədqiq edilmişdir.

Bunlardan AIR və AIJJ turşu-əsas indikatoru kimi neytrallaşma metodunda istifadə edilir. AIR-də iki rəng keçidi mövcuddur: pH 1,9-3,3-

Xromogen üzvi reagentlərin quruluş formulu və adları

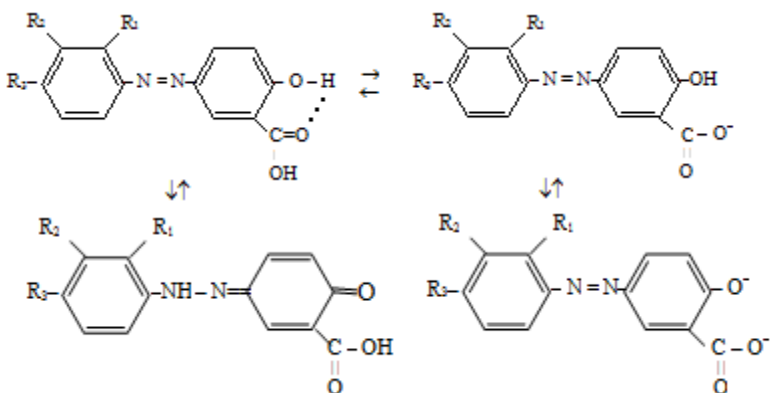
Benzolazosalisil turşusu (BAST)	
o-nitrobenzolazosalisil turşusu (oNBAST)	
m-nitrobenzolazosalisil turşusu (AIJJ)	
p-nitrobenzolazosalisil turşusu (AIR)	
2,4-dinitrobenzolazosalisil turşusu (DNBAST)	

də qırmızıdan sarıya, pH 10,1-12,1-də isə sarıdan bənövşəyiyə. Deməli pH<1,9 olduqda AIR məhlulda xinoxidrazon formada, pH 1,9-3,3 intervalında molekul daxili hidrogen əlaqəli azoid formada, pH 3,4-8 intervalında karboksil qrupunun hidrogeninin dissosiasiya etdiyi biryüklü anion formada olur. Karboksil qrupunun qoşulmuş zəncirlə əlaqəsi zəif olduğundan onun hidrogeninin dissosiasiyası kəskin rəng dəyişikliyi vermir.

pH 10,1-12,1 intervalında hidroksil qrupunun hidrogeninin dissosiasiya etdiyi ikiyüklü anion formada mövcud olur.

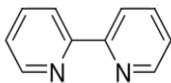
AIJJ-də hidroksil qrupunun dissosiasiyası da pH 10,0-12,1-də müşahidə olunur ki, nəticədə rəng sarıdan bənövşəyiyə keçir.

DNBAST-ın məhlulda vəziyyəti AIR-ə oxşardır. DNBAST molekulunda 2 elektronoakseptor qrup – NO₂ olduğundan onun karboksil və hidroksil qruplarının dissosiasiyası nisbətən turş mühitdə müşahidə olunur.

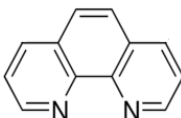


Burada, $R_1=R_2=R_3=H$ (BAST), $R_1=NO_2$, $R_2=R_3=H$ (oNBAST), $R_1=R_2=H$, $R_3=NO_2$ (pNBAST), $R_1=R_3=H$, $R_2=NO_2$ (mNBAST), $R_1=R_3=NO_2$, $R_2=H$ (DNBAST).

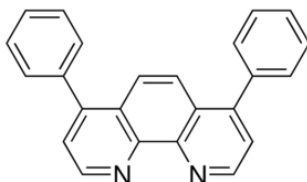
Manqanın(II) AST və HD-lə MLK-lərinin alınması və onların tədqiqində heterotsiklik diaminlərdən: 2,2'-dipiridil, 1,10-fenantrolin və 4,7-difenilfenantrolindən istifadə edilmişdir.



2,2'-dipiridil



1,10-fenantrolin



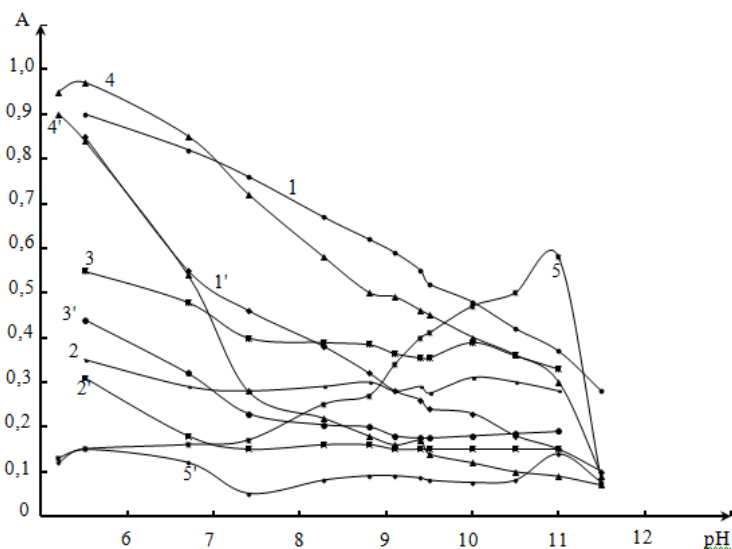
4,7-difenilfenantrolin

Manqanın(II) fenantrolin və AST ilə müxtəlifliqandlı kompleksləri. Manqan (II) ionları dsp^2 və d^2sp^3 hibridləşməyə meyilli olub, həndəsi quruluşları kompleksəmələgətiricinin ətrafındakı liqandlardan asılı olaraq müstəvi kvadrat və ya oktaedr formasında olan kompleks birləşmələr əmələ gətirir. Qoşalaşmamış üç elektronlu Mn(II) ionlarının müstəvi kvadrat kompleksləri asanlıqla elektrodonor liqandlarla qarşılıqlı təsirdə olaraq koordinasiya doymuş hala keçir.

d-orbitalı tam və ya qismən dolmuş d-elementləri heterotsiklik diaminlərlə davamlı kompleks birləşmələr əmələ gətirirlər. Buna səbəb

heterotsiklik diaminlərin liqand sahəsinin güclü olması və bu liqand sahəsinin təsirindən d-elementlərində elektronların qoşalaşmasıdır. Heterotsiklik diaminin boş orbitalı bu qoşalaşmış elektronlara akseptorluq etdiyindən metal ilə diamin arasında ($\text{Me} \rightarrow \text{Liq}$) π rabitəsi yaranır. Bu da heterotsiklik diaminin donor atomunun elektron cütünün metalın boş orbitalına keçməsi nəticəsində metalla liqand arasında yaranan ($\text{Liq} \rightarrow \text{Me}$) σ rabitəsini tamamlayır.

Müxtəlif pH-larda alınıb, ekstraksiya olunmuş komplekslərin xloroform ekstraktlarının elektron spektri göstərir ki, maqan Fen və AST ilə pH 5,2-11,5 intervalında bir və iki tərkibdə birləşmələr əmələ gətirir. Komplekslərin xloroform ekstraktlarının mühitin pH-dan asılı optiki sıxlığı 1-ci şəkildə verilmişdir.



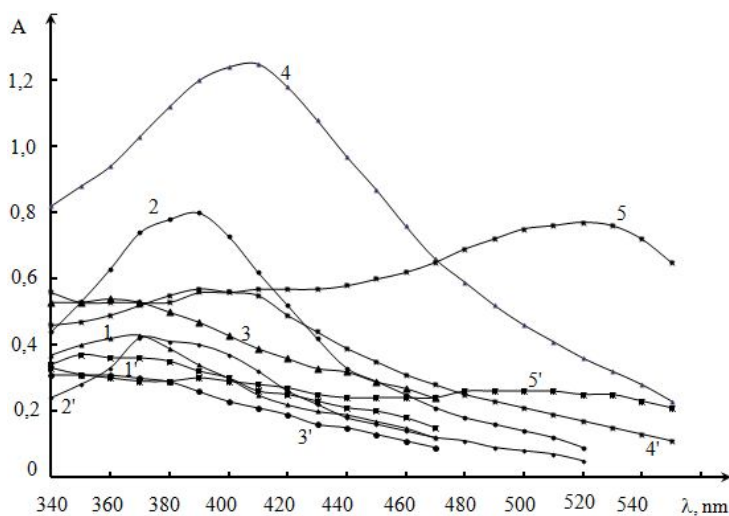
Şəkl.1. Mühitin pH-nın Mn(II)-Fen-AST komplekslərinin əmələgəlməsi və ekstraksiyasına (1-5), reagentlərin çıxımına (1'-5') təsiri. 1. Mn(II)-Fen-AIR; 2. Mn(II)-Fen-AIJJ; 3. Mn(II)-Fen-oNBAST; 4. Mn(II)-Fen-DNBAST 410 nm; 5. Mn(II)-Fen-DNBAST 520 nm ($C_{\text{Mn(II)}}=2,28 \cdot 10^{-5}$ M, $C_{\text{Fen}}=2 \cdot 10^{-4}$ M, $C_{\text{AST}}=1,5 \cdot 10^{-4}$ M)

Mn(II) Fen və AST ilə maksimal işıqudması $\lambda_{\text{Mn-Fen-AIJJ}}^{\text{max}} = 370$ nm ($\text{pH}_{\text{opt}} 10$), $\lambda_{\text{Mn-Fen-AIR}}^{\text{max}} = 390$ nm ($\text{pH}_{\text{opt}} 9,1$), $\lambda_{\text{Mn-Fen-oNBAST}}^{\text{max}} = 370$ nm

($\text{pH}_{\text{opt}} 10$), $\lambda_{\text{Mn-Fen-DNBAST}}^{\text{max}} = 410 \text{ nm}$ ($\text{pH}_{\text{opt}} 7,4$) və $\lambda_{\text{Mn-Fen-DNBAST}}^{\text{max}} = 520 \text{ nm}$ ($\text{pH}_{\text{opt}} 11$) olan kompleksləri əmələ gətirir. Kompleksəmələgəlmənin bu şəraitində reagentlərin zəif ekstraksiya olunması nəticəsində 10-130 nm batoxrom və böyük hiperxrom sürüşmə müşahidə olunur (şək. 2).

Manqanın(II) Fen və AST ilə MLK-lərinin maksimal əmələgəlib ekstraksiya olunması heterotsiklik diaminin ($4,0 - 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, AST-nun ($2,0 - 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ qatılığında müşahidə olunur.

Komplekslər manqanın(II) üzərinə reagentlər əlavə edilib qarışdırıldıqda ani olaraq əmələ gəlir. Komplekslər üzərinə üzvi həlledici əlavə edib bir



Şək.2. Manqanın(II) HD və AST ilə MLK-in (1-5), AST xloroform ekstraktında udma spektrləri (1'-5')

1. Mn(II)-Fen-AlIJ; 2. Mn(II)-Fen-AIR; 3. Mn(II)-Fen-oNBAST; 4. Mn(II)-Fen-DNBAST pH 7,4; 5. Mn(II)-Fen-DNBAST pH 11.

($C_{\text{Mn(II)}} = 2,28 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Fen}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{AST}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$)

dəqiqə çalxaladıqda su və üzvi fazalar arasında tarazlıq yaranır. Xloroform və dioxetran ekstraktlarında komplekslərin rəng intensivliyi vaxtdan asılı olaraq dəyişmir və gün ərzində sabit qalır. Su fazasının optimal həcmi 10-25, üzvi fazanın optimal həcmi 5 ml olduğu müəyyən edilmişdir.

Manqanın(II) HD və AST ilə MLK-ləri üzvi həlledicilər və onların qarışıqları ilə ekstraksiya olunur. Yaxşı nəticələr xloroform və dixloretanla ekstraksiya etdikdə alınır.

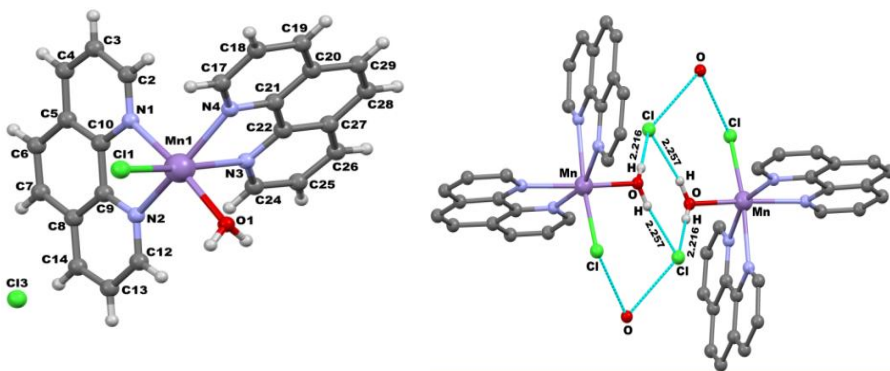
Manqanın(II) HD və AST ilə MLK-lərinin tərkibini müəyyən etmək üçün komplekslərin tərkibindəki komponentlərin molyar nisbəti məhlulda rəngli birləşmələri tədqiq edən müxtəlif üsullarla – tarazlığın yerdəyişməsi, düz xətt, məhdud loqarifmik, xətlərin kəsişməsi və izomolyar seriyalar metodları ilə müəyyən edilmişdir. Komplekslərin tərkibində komponentlərin molyar nisbəti $Mn(II):HD:AST=1:2:2$ və $Mn(II):HD:AST=1:2:1$ kimidir. Qrafiki üsulla tapılmışdır ki, kompleksmələgəlmə zamanı AIR molekulunda bir, DNBAST molekulunda isə aşağı pH-larda (7,4) bir, yuxarı pH-larda (11) isə iki hidrogen ionu əvəz olunur.

Müxtəlifliqandlı komplekslərin üzvi fazada dimerləşə və ya polimerləşə bilməsini müəyyən etmək üçün komplekslərin polimerləşmə dərəcəsi təyin edilmişdir. Bunun üçün komponentlər stexiometrik nisbətdə götürülmüş və lazımi şərait yaratmaqla komplekslər alınıb, ekstraksiya olunaraq optiki sıxlığı ölçülmüşdür. Müəyyən edilmişdir ki, MLK-lər üzvi fazada monomerdir. Manqanın(II) HD və AST ilə kompleksləri yalnız məhlulda deyil, həmçinin bərk halda da tədqiq edilmişdir. Manqanın (II) HD və AST ilə müxtəlifliqandlı kompleksini sintez etmək məqsədilə təcrübələr aparılmışdır. Bu zaman manqanın(II) Fen ilə eyniliqandlı kompleksinin monokristalı alınmış və rentgen quruluş analizinin köməyi ilə müəyyən edilmişdir ki, eyniliqandlı kompleksin quruluşu (şək. 3) ədəbiyyatdan məlum olan manqanın (II) Fen ilə kompleksinin quruluşu ilə üst-üstə düşür.

Manqanın(II) fenantrolin və xromogen üzvi reagentlərdən AIR və DNBAST ilə üç MLK sintez edilmişdir.

Sintez edilmiş bərk komplekslər kimyəvi, İQ-spektroskopik, rentgenoqrafik və termoqravimetrik üsullarla tədqiq edilmişdir.

Fenantrolinin İQ-spektrində 1350 sm^{-1} dalğa uzunluğundakı udma zolaqlarını C-N əlaqəsinin valent rəqslərinə aid etmək olar, 850 sm^{-1} dalğa uzunluğundakı udma zolağı Fen həlqəsindəki iki qonşu əvəz olunmamış hidrogenlərin deformasiya rəqsinə aiddir. 725 sm^{-1} dalğa uzunluğundakı



Şək. 3. Mn(II)-ın Fen ilə eyniliqndlı kompleksinin rentgen quruluş analiz vasitəsilə müəyyən edilmiş quruluşu

udma zolağı heterotsiklik həlqənin C-H rabitəsinin deformasiya rəqsinə, 630 sm^{-1} -də müşahidə olunan udma zolağı kristallaşma suyunun yelpikvari və rəqqaslı rəqsinə aiddir. AST ilə komplekslərdə 1350 sm^{-1} və 850 sm^{-1} -də müşahidə olunan udma zolaqları sürüşmüşdür. 725 sm^{-1} dalğa uzunluğundakı zolaqlar isə sürüşərək 695 sm^{-1} (AIR kompleksində) və uyğun olaraq 640 və 680 sm^{-1} –də (DNBAST komplekslərində) müşahidə olunur, 630 sm^{-1} -də isə tamam itir. 1440 , 1565 , 1592 sm^{-1} dalğa uzunluğundakı udma zolaqları C=C, N=C–C=N əlaqəsinin valent rəqslərini xarakterizə edir. Komplekslərin spektrində bu udma zolaqları sürüşərək AIR və DNBAST ilə komplekslərdə müvafiq olaraq 1470 , 1510 , 1595 sm^{-1} və 1470 , 1540 , 1600 sm^{-1} -də müşahidə olunmuşdur. Bu isə manqanın Fen-in azot atomu ilə əlaqələndiyini göstərir.

Komplekslərin İQ-spektrində karbonil qrupunun valent rəqslərini xarakterizə edən 1630 sm^{-1} -də udma zolağı itir və karboksil qrupunun simmetrik (1470 sm^{-1}) və antisimmetrik (1510 sm^{-1} (AIR), 1540 və 1520 sm^{-1} (DNBAST) udma zolaqları müşahidə olunur. Həmçinin 1270 , 1360 , 1450 sm^{-1} dalğa uzunluğunda C=O əlaqəsinin valent rəqslərinə və karboksil qrupundakı OH– qrupunun deformasiya titrəyişinə uyğun udma zolaqları müşahidə olunmur. Bu isə karboksil qrupunun hidrogeninin manqanla əvəz olunduğunu göstərir.

AIR, DNBAST və pH 7,4 və 9,1-də sintez olunmuş komplekslərin İQ-spektrində 1340 – 1360 sm^{-1} dalğa uzunluğunda OH – fenol qrupunun deformasiya titrəyişinə uyğun udma zolağı müşahidə olunduğu halda, bu udma zolağı pH 11-də sintez olunmuş kompleksin spektrində müşahidə

olunmur. Bu isə göstərir ki, pH 7,4 və 9,1-də alınmış komplekslərdə fenol həlqəsinin OH – qrupunun hidrogeni manqanla əvəz olunmur, pH 11-də alınmış kompleksdə isə manqanla əvəz olunur.

Komplekslər termoqravimetrik tədqiq edilmişdir. Komplekslərin termiki parçalanması endo- və ekzo- effektlərlə müşayiət olunur. Müvafiq olaraq 100-190; 100-200 və 100-190°C temperaturda müşahidə olunan endo- effektlər kompleksin tərkibindəki kristallaşma suyunun itirildiyini göstərir. Hesablamalar göstərir ki, komplekslərin bir molekuluna dörd molekul kristallaşma suyu uyğun gəlir. Komplekslərdə müvafiq olaraq 370-460; 390-600 və 450-610°C temperaturlarda müşahidə olunan ekzo- effektlər komplekslərin tərkibindən xromogen reagentin ayrılmasını göstərir. 460-780; 600-880 və 610-850°C temperaturlarda müşahidə olunan ekzo- effektlər komplekslərin Fen hissəsinin qopması və sonrakı oksidləşməsinə uyğundur. Hesablamalar və kimyəvi analiz göstərir ki, termiki parçalanmanın son məhsulu Mn_2O_3 -dür.

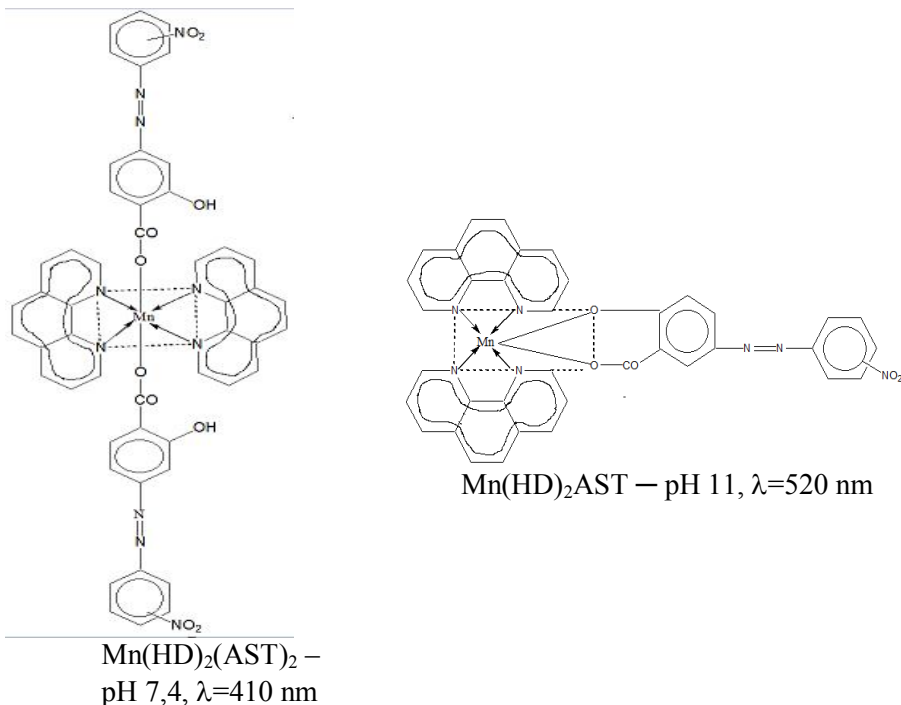
Alınmış kompleks birləşmələrin fərdi birləşmələr olduğunu təsdiq etmək üçün rentgenoqrafik tədqiqatlar aparılmışdır.

Manqanın(II) pH 9,1-də Fen və AlR ilə əmələ gətirdiyi kompleksin difraktoqrammasında müşahidə olunan 17,31; 14,97; 8,22; 1,98 Å müstəvilərarası məsafələrlə xarakterizə olunan bazal reflekslər Fen və AlR-in rentgenoqrammasında müşahidə olunmur. Fenantrolinin difraktoqrammasında 10,163; 5, 127; 1,604 Å və AlR-in difraktoqrammasında 24,54; 15,504; 11,946; 6,970 Å müstəvilərarası məsafələrlə xarakterizə olunan bazal reflekslər kompleksin difraktoqrammasında müşahidə olunur.

Manqanın(II) pH 7,4-də Fen və DNBAST ilə əmələ gətirdiyi kompleksin difraktoqrammasında müşahidə olunan 8,03; 5,87 və 3,93 Å, pH 11-də əmələ gətirdiyi kompleksin difraktoqrammasında müşahidə olunan 4,38; 2,81 və 2,37 Å müstəvilərarası məsafələrlə xarakterizə olunan bazal reflekslər Fen və DNBAST-in rentgenoqrammasında müşahidə olunmur. Həmçinin Fen-in difraktoqrammasında müşahidə olunan 13,598; 10,163; 8,845; 1,718 Å və DNBAST-in difraktoqrammasında müşahidə olunan 7,00; 5,19; 4,75; 2,99 Å müstəvilərarası məsafələr komplekslərdə müşahidə olunmur. Bu isə hər üç kompleksin fərdi maddə olduğunu, kompleks və reagentlərin kristal quruluşlarının müxtəlifliyini göstərir.

Beləliklə, komplekslərin tərkibindəki komponentlərin molyar nisbətini, mərkəzi atomun kompleksəmələgətirici formasını, komplekslərin məhlulda vəziyyətini, bərk halda alınmış komplekslərin kimyəvi analizini,

onların İQ-spektroskopik və rentgenoqrafik tədqiqinin nəticələrini və aşağı pH-larda AST-nin biryüklü anion, yuxarı pH-larda ikiyüklü anion formasında olduğunu nəzərə alaraq söyləmək olar ki, manqanın(II) Fen və AST ilə aşağıdakı tərkiblərdə MLK-lər əmələ gətirir (şək. 4).



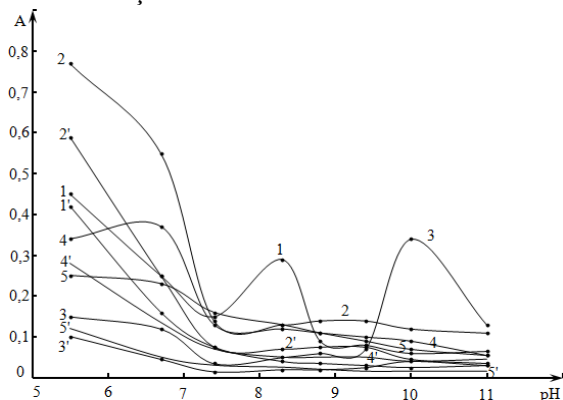
Şək.4. Mn(II)-ın HD və AST ilə müxtəlifliqandlı kompleksləri

Manqanın(II) batofenantrolin və AST ilə müxtəlifliqandlı kompleksləri. Müxtəlif pH-larda alınıb ekstraksiya olunan BFen və AST komplekslərinin elektron spektri göstərir ki, manqan(II) bu reagentlərlə pH 5,0-11,0 intervalında bir və iki tərkibdə komplekslər əmələ gətirir. Nisbətən aşağı pH-larda (pH 5-8,3) narıncı, yuxarı pH-larda isə (pH 8,3-11,0) qırmızı rəngli komplekslər əmələ gəlir.

Mn(II)-BFen-AIR kompleksinin əmələ gəlib ekstraksiya olunmasının optimal şəraiti pH 8,3, Mn(II)-BFen-AIJ kompleksinin əmələ gəlib ekstraksiya olunmasının optimal şəraiti pH 6,7 Mn(II)-BFen-oNBAST

kompleksinin əmələ gəlib ekstraksiya olunmasının optimal şəraiti pH 6,7-dir. Mn(II) BFen və DNBAST ilə iki tərkibdə kompleks birləşmə əmələ gətirir. Mn(II)-BFen-DNBAST komplekslərindən birinin əmələ gəlib ekstraksiyasının optimal şəraiti pH 6,7, ikincininiki isə pH 10-dur.

Su fazası pH-nın komplekslərin əmələgəlmə və ekstraksiyasına təsiri şəkil 5-də verilmişdir.



Şəkil 5. Mühitin pH-nın Mn(II)-BFen-AST komplekslərinin əmələgəlib ekstraksiyasına (1-5), reagentlərin çıxımına (1'-5') təsiri. 1. Mn(II)-BFen-AIR; 2. Mn(II)-BFen-DNBAST (420 nm) ; 3. Mn(II)-BFen-DNBAST (530 nm); 4. Mn(II)-BFen-oNBAST; 5. Mn(II)-BFen-AIJJ

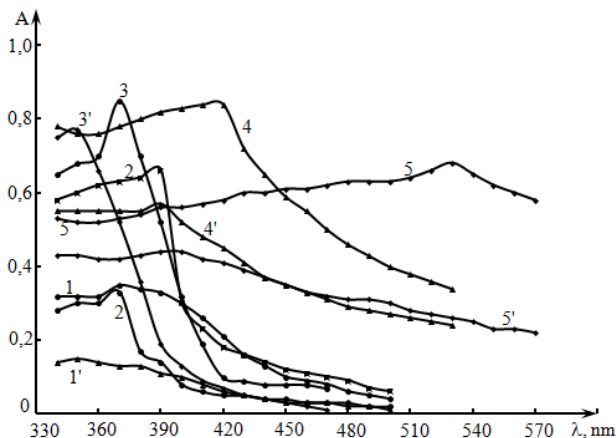
Mn(II)-BFen-AIJJ kompleksinin xloroform ekstraktı 370 nm, AIJJ-nin xloroform ekstraktı isə 350 nm-də maksimal işıq udur (şəkil 6.).

AIR-in iştirakı ilə pH 8,3-də əmələ gəlib ekstraksiya olunan kompleks xloroform ekstraktında 390 nm, AIR isə 370 nm dalğa uzunluğunda maksimal işıq udur. oNBAST-nun pH 6,7-də əmələ gətirdiyi kompleksin xloroform ekstraktı 370 nm, oNBAST isə 355 nm dalğa uzunluğunda maksimal işıq udur.

DNBAST-nun iştirakı ilə pH 6,7-də əmələ gəlib ekstraksiya olunan kompleks xloroform ekstraktında 420 nm, pH 10-da əmələ gələn kompleks 530 nm dalğa uzunluğunda maksimal işıq udur.

pH 6,7-də kompleksin maksimal əmələ gəlməsi üçün BFen-in $2,5 \cdot 10^{-4}$ M, DNBAST-nun $4,0 \cdot 10^{-4}$ M qatılığı kifayət edir. pH 10-da kompleksin maksimal əmələ gəlməsi üçün BFen-in $5 \cdot 10^{-4}$ M, DNBAST-nun $6,0 \cdot 10^{-4}$ M qatılığı kifayət edir. Su fazasının optimal həcmi 5-20, üzvi fazanın optimal həcmi isə 5 ml olduğu müəyyən edilmişdir. Manqanın(II) BFen

və AST ilə MLK-ləri müxtəlif üzvi həlledicilər və onların qarışığı ilə ekstraksiya olunur. Ekstragent kimi xloroform və 1,2-dixloretandan istifadə etdikdə yaxşı nəticələr alınır.



Şəkl. 6. Manqanın(II) BFen və AST ilə MLK-in (1-5) və AST-nun (1'-5') xloroform ekstraktında udma spektrləri. 1. Mn(II)-BFen-AIJJ; 2. Mn(II)-BFen-AIR; 3. Mn(II)-BFen-oNBAST; 4. Mn(II)-BFen-DNBAST pH 6,7; 5. Mn(II)-BFen-DNBAST pH 10.

($C_{\text{Mn(II)}}=2,28 \cdot 10^{-5}$ M, $C_{\text{BFen}}=1,2 \cdot 10^{-4}$ M, $C_{\text{AST}}=1,5 \cdot 10^{-4}$ M)

Həmçinin, manqanın(II) Dip və AST ilə kompleksləri tədqiq edilmişdir.

Manqanın(II) salisil turşusunun azotörəmələri və heterotsiklik diaminlərlə fotometrik təyini. Manqanın(II) AST və HD-lə MLK-lərinin tədqiqi, onların optiki və analitik xassələrinin müəyyənəşdirilməsi, komplekslərin intensiv rəngdə olması, rəng intensivliyinin vaxtdan asılı olaraq dəyişməməsi onun təyininin ekstraksiyalı-fotometrik üsullarını işləməyə imkan verir.

Manqanın(II) HD-dən Fen və BFen, AST-dan AIR və DNBAST ilə ekstraksiyalı-fotometrik təyini üsulları işlənmişdir. Manqanın(II) həmin reagentlərlə təyin intervalı və tapılan minimal miqdarı 2-ci cədvəldə verilmişdir.

İşlənilmiş metodların etibarlılığını müəyyənəşdirmək üçün manqanın təyini nəticələri statistik işlənmişdir. Manqanın(II) təyini üçün təklif olunan ekstraksiyalı-fotometrik metodlar onun tiotenoiltriflüorasetonla (STTA) təyini metodu ilə müqayisə edilmişdir.

Manqanın(II) HD və AST ilə ekstraksiyalı-fotometrik təyini üsulları həm həssaslıq, həm də seçiciliyinə görə onun tiotenoiltriqlüoraseton və piridinlə ekstraksiyalı-fotometrik təyini üsulundan üstündür. Belə ki, manqanın(II) HD və AST ilə MLK molyar işıqudma əmsalı $(1,9 - 2,8) \cdot 10^4$ həddində olduğu halda, onun STTA ilə kompleksinin molyar işıqudma əmsalı $3,81 \cdot 10^3$ -ə bərabərdir.

Təklif olunan ekstraksiyalı-fotometrik metodlarla 0,5-22,0 mkq manqanı 10-20 ml su fazası həcmində kifayət qədər dəqiqliklə təyin etmək olur. Bu üsullarla manqanın(II) tapılan minimal miqdarı 0,002-0,004 mkq/ml-ə bərabərdir.

Manqanın(II) Fen və AIR ilə təyininin dərəcəli qrafik tənliyi $A=0,04C+0,06$; Fen və DNBAST ilə (pH 7,4) $A=0,048C+0,02$; Fen və DNBAST ilə (pH 11) $A=0,04C+0,01$; Fen və oNBAST ilə $A=0,038C+0,01$; BFen və DNBAST ilə (pH 6,7) $A=0,038C+0,12$; BFen və DNBAST ilə (pH 10) $A=0,041C+0,01$; BFen və AIR ilə $A=0,042C+0,06$.

Manqanın(II) Fen və AIR ilə təyininə Cu (II), Fe(II), Co(II), Zn(II) və Ag (I) ionları mane olur. Kənar ionların maneçiliyini aradan qaldırmaq üçün kompleksəmələgətirici reagentlər və pərdələyicilərin təsiri öyrənilmişdir. Cu(II):Mn=10, Ag(I):Mn=7, Zn(II), Fe(II):Mn(II)=1 nisbətlərində 1 ml 10%-li tiokarbamid əlavə etməklə bu ionların maneçiliyi aradan qaldırılır. Həmçinin Zn(II) və Co(II)-in maneçiliyi 1ml 10%-li EDTA məhlulundan istifadə etməklə aradan qaldırılmışdır.

Manqanın(II) Fen və DNBAST ilə təyininə qələvi-, qələvi-torpaq-və nadir torpaq elementləri, həmçinin Al(III), Ga(III), İn(III), Tl(III), Ge(IV), Sn(IV), Pb(II), Au(III), Ti(IV), V(V), Mo(VI), W(VI), Hg(II), Ag(I), Cl⁻, Br⁻, S₂O₃²⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, tiron, tiokarbamid mane olmur. Zn(II), Fe(II, III), Cu(II), Co(II), Ni(II) ionları mane olur. Cu(II), Fe(II, III)-in maneçilik təsiri 1 ml 10%-li tiokarbamidlə aradan qaldırılmışdır.

Manqanın(II) salisil turşusunun azotörəmələri və azotlu liqandlarla MLK-lərinin əmələgəlmə şəraiti və bəzi xassələri cədvəl 2-də verilmişdir.

Manqanın(II) heterotsiklik diaminlər və AST ilə dəqiqlik və seçiciliyi ilə fərqlənən, təkrar olunan və səhih nəticələr almağa imkan verən ekstraksiyalı-fotometrik təyini üsulları işlənilmiş və bir-birilə müqayisə edilmişdir. Seçilmiş ən etibarlı üsullar mürəkkəb tərkibli təbii və sənaye obyektlərində (standart nümunələr, su), qida məhsullarında (uşaq qidası, süd), bitkilərdə (cəfəri yarpağı, badımcan) manqanın(II) miqdarının təyininə tətbiq edilmişdir (cədvəl 3).

Cədvəl 2

Manqanın (II) HD və AST ilə MLK-lərinin əmələgəlmə şəraiti və xassələri

Birləşmə	pH		$\lambda_{\max}$		$\Delta\lambda$	$\varepsilon_k \cdot 10^{-4}$	$\lg \beta_{KD}$	$K_{\text{exc. cam}} \cdot 10^{-12}$	D	E, %	$m \cdot 10^3$	Təyin intervalı, mkq	Dərəcəli qrafikin tənliyi
	əmələgəlmə	optimal	λ_K	λ_R									
$[\text{Mn}(\text{BFen})_2(\text{AlJJ})_2]$	5,0-9,5	6,7	370	350	20	1,45	$8,20 \pm 0,08$	930	191,6	98,96	-	-	-
$[\text{Mn}(\text{BFen})_2(\text{AlR})_2]$	5,0-10,0	8,3	390	370	20	2,27	$7,20 \pm 0,10$	832	198,9	99,00	2,8	1-22,5	$A=0,042C+0,06$
$[\text{Mn}(\text{BFen})_2(\text{oNBAST})_2]$	5,0-9,5	6,7	370	355	15	1,65	$7,82 \pm 0,10$	-	196,6	98,99	-	-	-
$[\text{Mn}(\text{BFen})_2(\text{DNBAST})_2]$	5,0-9,0	6,7	420	390	30	2,85	$7,03 \pm 0,05$	5,25	161,3	98,77	2,0	1-20,0	$A=0,038C+0,12$
$[\text{Mn}(\text{BFen})_2\text{DNBAST}]$	7,5-11,0	10	530	390	140	2,02	$5,91 \pm 0,07$	-	-	98,98	-	0,5-24,0	$A=0,041C+0,01$
$[\text{Mn}(\text{Fen})_2(\text{AlJJ})_2]$	5,0-11,0	10	370	350	20	1,12	$9,17 \pm 0,05$	23,7	160,7	98,77	-	-	-
$[\text{Mn}(\text{Fen})_2(\text{AlR})_2]$	5,5-11,5	9,1	390	370	20	1,95	$8,01 \pm 0,05$	9,76	162,3	98,78	4,0	0,5-20,0	$A=0,04C+0,06$
$[\text{Mn}(\text{Fen})_2(\text{oNBAST})_2]$	5,0-11,0	10	370	360	10	1,36	$9,03 \pm 0,03$	5,3	159,4	98,76	-	1-22,0	$A=0,038C+0,01$
$[\text{Mn}(\text{Fen})_2(\text{DNBAST})_2]$	5,0-10,0	7,4	410	390	20	2,29	$8,28 \pm 0,02$	0,25	155,4	98,73	3,3	1-22,0	$A=0,048C+0,02$
$[\text{Mn}(\text{Fen})_2\text{DNBAST}]$	7,0-11,5	11,0	520	390	130	2,05	$4,49 \pm 0,05$	-	-	98,70	-	0,5-22,0	$A=0,04C+0,01$
$[\text{Mn}(\text{Dip})_2(\text{AlJJ})_2]$	5,5-10,5	8,8	360	350	10	1,01	$6,7 \pm 0,10$	6,25	125,2	98,42	-	-	-
$[\text{Mn}(\text{Dip})_2(\text{AlR})_2]$	5,5-10,5	8,8	380	360	20	1,15	$5,30 \pm 0,4$	-	-	-	-	-	-
$[\text{Mn}(\text{Dip})_2(\text{oNBAST})_2]$	5,5-10,5	8,3	370	360	10	1,05	$6,30 \pm 0,2$	-	-	-	-	-	-
$[\text{Mn}(\text{Dip})_2(\text{DNBAST})_2]$	5,5-10,5	7,4	420	380	40	1,33	$5,25 \pm 0,05$	0,53	95,3	97,40	-	-	-

Alınmış nəticələri müqayisə etmək üçün bu obyektlərdə manqanın(II) miqdarı MnO_4^- - ün rənginə əsaslanan fotometrik və atom-absorbsiya üsulları ilə də təyin edilmişdir. Alınmış nəticələr cədvəl 3-də verilmişdir.

Cədvəl 3

Manqanın(II) təbii və sənaye nümunələrində və qida məhsullarında təyini

$$(n=5, p=0.95, \bar{X} + \varepsilon_{\alpha})$$

Analiz olunan nümunə	Manqanın təyin üsulları							
	Pas-porta görə, %	Ölçü vahidi	Fen+ AIR	Fen+ DNBAST	BFen+ DNBAST	BFen+ AIR	Atom-absorbsiya	MnO_4^- rənginə görə
AK5M7 AIO26X (ГОСТ 1583-73)	0,45	%	0,449±0,02	0,452±0,02				0,44±0,06
БАЛНГО А185	0,83	%		0,831±0,025		0,828±0,03		0,82±0,04
İcməli su		mq/l		0,018±0,009	0,018±0,007	0,018±0,005		0,02±0,01
Uşaq qidası		mq/kg	1,98±0,04	1,99±0,03		2,01±0,05	1,99±0,02	1,90±0,08
Süd		mq/l	280±5,62		282±5,1		278±2,5	
Cəfəri yarpağı		mq/kg	238,9±3,58	239,7±2,92	238,8±3,10		239,8±2,04	
Badımcan		mq/kg	172,9±5,18	172,8±4,75		173±4,22	173,1±2,15	

Reagentlərin dissosiasiya sabiti (pK_1) ilə komplekslərin molyar işıqudma əmsalları arasında qrafiki asılılıq qurulmuşdur. Asılılığın tənliyi çıxarılmış və korrelyasiya əmsalı tapılmışdır. Manqanın(II) BFen, Fen, Dip və AST ilə MLK-lərinin molyar işıqudma əmsalları ilə AST-nun dissosiasiya sabiti (pK_1) arasında qurulmuş qrafiki asılılıqların tənlikləri uyğun olaraq $\varepsilon = -0,965pK_1 + 4,826$; $\varepsilon = -0,976pK_1 + 4,536$ və $\varepsilon = -0,596pK_1 + 1,669$ -dir.

Həmçinin, reagentlərin dissosiasiya sabiti (pK_1) ilə komplekslərin davamlılıq sabitləri arasında qrafiki asılılıq qurulmuşdur. Asılılığın tənliyi çıxarılmış və korrelyasiya əmsalı tapılmışdır. Manqanın(II) BFen və AST ilə MLK-lərinin davamlılıq sabitləri ilə AST-nun dissosiasiya sabiti (pK_1) arasında qurulmuş qrafiki asılılığın tənliyi $\beta_{KD} = 0,853pK_1 + 3,314$ korrelyasiya əmsalı isə 0,853-dir.

NƏTİCƏLƏR

1. Kompleks birləşmələr kimyasına və fotometrik analizə yeni komplekslər – manqanın(II) heterotsiklik diaminlər və salisil turşusunun azotörəmələri ilə müxtəlifliqandlı kompleksləri gətirilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, rəngi müvafiq AST rəngindən az fərqlənən və ekstraksiya olunan manqanın salisil turşusunun azotörəmələri ilə eyniliqandlı komplekslərinin fotometrik analizdə tətbiqi məhduddur. Eyniliqandlı komplekslərdən fərqli olaraq manqanın MLK-ləri intensiv rəngdə olduğundan və həm də yaxşı ekstraksiya olunduğundan fotometrik analizdə geniş istifadə oluna bilirlər. Analitik praktikada yalnız turşu-əsas indikatoru kimi məlum olan salisil turşusunun azotörəmələrinin fotometrik analizdə tətbiq olunma istiqamətləri göstərilmişdir.
2. Müəyyən edilmişdir ki, mühitin pH-dan (5 – 11,5) asılı olaraq manqan (II) heterotsiklik diaminlər və salisil turşusunun azotörəmələrinin bir və iki yüklü anionu ilə koordinasiya edir.
3. Manqanın(II) HD və AST ilə müxtəlifliqandlı kompleksləri spektrofotometrik, İQ-spektroskopik, rentgenoqrafik və termoqravimetrik üsullarla tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, neytral və zəif qələvi mühitdə manqan(II) HD və salisil turşusunun azotörəmələri ilə bir və iki tərkibdə koordinasiya doymuş, yaxşı ekstraksiya olunan MLK-lər əmələ gətirir. MLK-lərin əmələgəlməsi və ekstraksiyasında böyük hiperxrom və batoxrom sürüşmələr müşahidə olunur. Komplekslərin əmələgəlmə və ekstraksiya şəraitləri, tərkibləri, fiziki-kimyəvi, optiki, analitik xassələri müəyyənləşdirilmişdir.
4. Manqanın(II) HD və AST ilə yeni ekstraksiyalı-fotometrik təyini metodları işlənmişdir. İşlənmiş ekstraksiyalı-fotometrik metodlar həssaslıq və seçiciliyinə görə bir-birilə müqayisə edilmiş və yüksək analitik göstəricilərə malik olan metodlar seçilmişdir. Seçilmiş metodlarla manqanın (II) təyininin nəticələri onun fotometrik təyində ən geniş istifadə olunan tiotenoiltriflüorasetonla ekstraksiyalı-fotometrik təyininin nəticələri ilə müqayisə edilmiş və işlənmiş ekstraksiyalı-fotometrik üsulların üstünlükləri müəyyənləşdirilmişdir.
5. Manqanın(II) Fen və DNBAST, Fen və AIR, BFen və DNBAST, BFen və AIR ilə ekstraksiyalı-fotometrik təyini üsulları işlənmiş və bu metodların həssaslığı, seçiciliyi, dəqiqliyi, təkrar olunan nəticələrin alınması və s. müəyyən edilmişdir. Bu ekstraksiyalı-fotometrik üsullarla manqanın(II) təyininin nəticələri statistik işlənmişdir.
6. Reagentlərin dissosiasiya sabiti (pK_1) ilə komplekslərin molyar işıqudma əmsalları və davamlılıq sabitləri arasında qrafiki asılılıqlar qurulmuşdur. Asılılıqların tənlikləri çıxarılmış və korrelyasiya əmsalları tapılmışdır.
7. Manqanın(II) HD-lər və salisil turşusunun azotörəmələri ilə təyininin ekstraksiyalı-fotometrik üsulları real nümunələrdə: ətraf mühit obyektlərindən – suda, sənaye nümunələrinin standart ərintilərində, qida məhsullarından –

süddə, uşaq qidasında, cəfəri yarpağında və badımcanda manqanın (II) miqdarının təyininə tətbiq edilmişdir. Bu nümunələrdə manqanın miqdarı, həmçinin, permanqanatın rənginə görə fotometrik metoddan və atom-absorbsiya üsullarından istifadə edilməklə tapılmışdır.

Dissertasiyanın nəticələri aşağıdakı işlərdə nəşr edilmişdir.

1. N.X.Rüstəmov, G.Q.Vəliyeva, N.M.Mustafayev. Manqanın (II) 1,10-fenantrolin və alizarin sarısı R ilə ekstraksiyalı fotometrik təyini // Kimya Problemləri Jurnalı, Bakı - 2009, № 4, s. 692-694
2. Н.Х.Рустамов, Г.Г.Велиева. Комплексообразование марганца с 1,10-фенантролином и ализариновым желтым Р // BDU-nin 90 və Kimya fakültəsinin 75 illik yubileyinə həsr olunmuş IV Respublika elmi konfransı, Bakı-2009, s. 38-40
3. Н.Х.Рустамов, Г.Г.Велиева. Синтез и исследование координационного соединения марганца (II) с 1,10-фенантролином и ализариновым желтым Р // Azərbaycan Kimya Jurnalı, Bakı-2010, № 3, s. 44-47
4. G.Q.Vəliyeva. Manqanın (II) 1,10-fenantrolin və 2,4-dinitrobenzolzosalisil turşusu ilə qarşıqlıqandlı komplekslərinin ekstraksiyası // Azərbaycan Milli EA Aspirantlarının Elmi Konfransı Materialları, Bakı-2010, s.181-183
5. N.X.Rüstəmov, G.Q.Abbasova, N.M.Mustafayev. Manqanın(II) 1,10-fenantrolin və m-nitrobenzolzosalisil turşusu ilə ekstraksiyalı fotometrik təyini // Bakı Universitetinin Xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası, 2011, № 3, səh.16-20
6. N.X.Rüstəmov, G.Q.Abbasova, N.M.Mustafayev. Manqanın(II) 1,10-fenantrolin və 2,4 dinitrobenzolzosalisil turşusu ilə ekstraksiyalı-fotometrik təyini // Azərbaycan Kimya Jurnalı, Bakı-2011, № 4,səh. 112-114
7. N.X.Rüstəmov, N.M.Mustafayev, G.Q.Abbasova. Manqanın(II) 1,10-fenantrolin və o-nitrobenzolzosalisil turşusu ilə müxtəlifliqandlı kompleksinin ekstraksiyası // Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 88-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların V Respublika elmi konfransının materialları. Bakı, 2011, səh. 28-29
8. N.X.Rüstəmov, N.M.Mustafayev, G.Q.Abbasova. Kobaltın(II) 4,7-difenil-1,10-fenantrolin və alizarin sarısı R ilə ekstraksiyalı-fotometrik təyini // Kimya Problemləri Jurnalı, Bakı - 2011, № 3, s. 495-497
9. N.X.Rüstəmov, N.M.Mustafayev, G.Q.Abbasova. Manqanın(II) 2,2'-dipiridil və o-nitrobenzolzosalisil turşusu ilə müxtəlifliqandlı kompleksi // "Koordinasion birləşmələr kimyası" V Respublika elmi konfransı, Bakı, 2012, c. 24-25
10. Н.Х.Рустамов, Г.Г.Аббасова, Н.М.Мустафаев. Экстракционно-фотометрическое определение марганца (II) с 4,7-дифенил-1,10-

- фенантролином и динитробензоласалициловой кислотой // «Актуальные проблемы биологической и химической экологии» Сборник материалов международной научно-практической конференции, Москва, 2012, с. 106-107
11. N.X.Rüstəmov N.M.Mustafayev, G.Q.Abbasova. Məqanın(II) 4,7-difenil-1,10-fenantrolin və alizarin sarısı R ilə müxtəliflikəndli kompleksinin ekstraksiyası // “ Ekologiya: təbiət və cəmiyyət problemləri” Akad. Həsən Əliyevin 105 illik yubileyinə həsr olunmuş II Beynəlxalq konfrans, Bakı, 2012, səh. 45
 12. N.X.Rüstəmov, G.Q.Abbasova, N.M.Mustafayev. Məqanın(II) 2,2'-dipiridil və o-nitrobenzolazosalisil turşusu ilə ekstraksiyalı-fotometrik təyini // Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransı, Bakı, 2013, səh. 33-35
 13. N.X.Rüstəmov, G.Q.Abbasova, N.M.Mustafayev. Məqanın(II) 2,2'-dipiridil və m-nitrobenzolazosalisil turşusu ilə ekstraksiyalı-fotometrik təyini // First International Chemistry & Chemical Engineering Conference, Bakı, 2013, səh. 320-323
 14. N.X. Rüstəmov, G.Q.Abbasova. Məqanın (II) 2,2'-dipiridil və alizarin sarısı R ilə ekstraksiyalı-fotometrik təyini // Akademik M.F. Nəziyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları, I cild, Bakı 2013, səh. 103-105
 15. Н.Х.Рустамов, Г.Г.Аббасова. Синтез и исследование координационных соединений марганца (II) с 1.10-фенантролином и 2,4-динитробензоласалициловой кислотой // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2013, т. 56, вып. 12, ст. 44-48
 16. N.Kh. Rustamov, G.G. Abbasova. Determination of manganese in tap water by a new extraction-photometric method// American Journal of Analytical Chemistry. 2014, vol. 5, №4, p. 275-280
 17. Н.Х. Рустамов, Г.Г.Аббасова. Комплексообразование марганца с 4,7-дифенил-1,10-фенантролином и ализариновым желтым ЖЖ // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2014», Москва, 2014, http://lomonosov-msu.ru/files/id2200/file_id2200_4265.pdf
 18. N.X.Rüstəmov, G.O.Abbasova. Məqanın (II) 4,7-difenil-1,10-fenantrolin və o-nitrobenzolazosalisil turşusu ilə müxtəliflikəndli kompleksi // “Elmin müasir nailiyyətləri” mövzusunda keçirilmiş beynəlxalq elmi konfransın materialları, Bakı, 2014, səh. 29-30
 19. N.X.Rüstəmov, G.O. Abbasova, N.M.Mustafayev. Məqanın (II) 4,7-difenil-1,10-fenantrolin və o-nitrobenzolazosalisil turşusu ilə ekstraksiyalı-fotometrik təyini // Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 91-ci ildönümünə həsr olunmuş “Kimyanın aktual problemləri” VIII Respublika elmi konfransının materialları, Bakı, 2014, səh.138

ГЮЛЮ ГАНИМАТ кызы АББАСОВА

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МАРГАНЦА (II) С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИАМИНАМИ И АЗОПРОИЗВОДНЫМИ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

РЕЗЮМЕ

Были исследованы разнолигандные комплексы марганца (II) из гетероциклических диаминов с 2, 2'- дипиридил , 1,10- фенантролин , 4,7- дифенил-1,10-фенантролином и с о-, м-, п- и динитробензолазосалициловой кислотой в качестве хромогенных органических реагентов. На основе этих комплексов были разработаны экстракционно-фотометрические методы определения марганца. Было установлено, что марганец образует гетеролигандные комплексы с гетероциклическими диаминами и азопроизводными салициловой кислоты, которые полностью экстрагируются хлороформом и 1,2- дихлорэтаном

Комплексы марганца (II) с гетероциклическими диаминами и хромогенными органическими реагентами были синтезированы в твердом состоянии и исследованы методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии. Были определены состав комплексов, физико-химические и аналитические характеристики. Определены $pH_{\text{опт}}$, $\lambda_{\text{макс}}$, $\varepsilon_{\text{макс}}$, константы устойчивости, интервалы подчинения этих соединений закону светопоглощения Бера. Были установлена графическая зависимость между константами диссоциации хромогенных органических реагентов и молярным коэффициентом поглощения.

Разработаны методики определения марганца (II) с гетероциклическими диаминами и азопроизводными салициловой кислоты и применены для определения марганца (II) в различных объектах: в стандартных образцах, водопроводной воде, детском питании, молоке, зелены петрушки, баклажанах; правильность полученных результатов подтверждае методом атомно-абсорбционного анализа.

ABBASOVA GULU GANIMAT

**THE HETEROLIGAND COMPLEXES OF MANGANESE (II) WITH
HETEROCYCLIC DIAMINES AND AZODERIVATIVES OF
SALYSILIC ACID**

SUMMARY

The heteroligand complexes of manganese(II) with 2, 2'-dipyridile, 1,10-phenantroline, 4,7-diphenyl-1,10-phenantroline from heterocyclic diamines and with o-, m-, p- and dinitrobenzozosalicylic acid from chromogenic organic reagents have been investigated and on the base of this complexes the extraction-photometric method of manganese determination have been developed.

It was established that manganese with heterocyclic diamines and azoderivatives of salisylic acid forms the heteroligand complexes, that are fully extracted by chloroform and 1,2-dichlorethane.

Complexes of manganese (II) with heterocyclic diamines and chromogenic organic reagents were synthesized in solid state and studed by roentgen-phase analysis, IR-spectroscopic and thermogravimetric methods.

The complex composition, physical-chemical and analytical characteristics have been detected. pH_{opt} , λ_{max} , ϵ_{max} , constant of stability and the intervals of the Beer's law obey of these compounds have been determined. Have been established graphical dependence between the constant dissosiation of chromogenic organic reagents and molar absorptiviti.

The methods of manganese (II) determining by heterocyclic diamines and azoderivatives of salicylic acid have been worked out. Determination methods of manganese (II) in different objects – in standart samples, tap water, baby food, milk, parsley leaves, eggplant were performed and their results were checked by atom-absorption method.

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
БАКИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

ГЮЛЮ ГАНИМАТ КЫЗЫ АББАСОВА

**РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МАРГАНЦА(II)
С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИАМИНАМИ И
АЗОПРОИЗВОДНЫМИ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
В ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ**

2301.01 – Аналитическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии химических наук

БАКУ – 2014